

14



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 29 599 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 29 599.4  
㉔ Anmeldetag: 11. 8. 95  
㉕ Offenlegungstag: 13. 2. 97

㉖ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 08 F 6/16**  
C 08 F 6/10  
C 08 F 6/24  
C 08 F 220/18  
C 08 F 212/08  
C 08 F 236/06  
C 08 F 214/04  
C 08 F 218/04  
C 08 F 210/02

DE 195 29 599 A 1

㉗ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:  
Dobbelaar, Johannes, Dr., 67157 Wachenheim, DE

㉙ Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion

㉚ Ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, bei dem man eine wäßrige Dispersion eines Polymerisats, das wenigstens ein wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisendes Monomers in chemisch gebundener Form eingebaut enthält, in an sich bekannter Weise so erzeugt, daß der Gesamtgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion an freien, d. h. nicht chemisch gebundenen, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisenden Monomeren, bezogen auf den Polymerisatgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion, im Bereich von  $> 0$  bis  $\leq 1$  Gew.-% liegt und anschließend diesen Restmonomeregehalt durch Einwirkung eines wenigstens ein Oxidationsmittel und wenigstens ein Reduktionsmittel umfassenden radikalischen Redoxinitiatorsystems verringert, wobei das Redoxinitiatorsystem als Reduktionsmittel ein Mercaptan umfaßt, das neben der Mercaptangruppe wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweist.

DE 195 29 599 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, bei dem man eine wäßrige Dispersion eines Polymerisats, das wenigstens ein wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisendes Monomeres in chemisch gebundener Form eingebaut enthält, in an sich bekannter Weise so erzeugt, daß der Gesamtgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion an freien, d. h. nicht chemisch gebundenen, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisenden Monomeren (in dieser Schrift "Gehalt an Restmonomeren" oder "Restmonomeregehalt" genannt), bezogen auf den Polymerisatgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion, im Bereich von  $> 0$  bis  $\leq 1$  Gew.-% liegt und anschließend diesen Restmonomeregehalt durch Einwirkung eines wenigstens ein Oxidationsmittel und wenigstens ein Reduktionsmittel umfassenden radikalischen Redoxinitiatorsystems verringert.

Wäßrige Polymerisatdispersionen sind fluide Systeme, die als disperse Phase in wäßrigem Dispergiertmedium Polymerisatteilchen in stabiler disperser Verteilung befindlich enthalten. Der Durchmesser der Polymerisatteilchen liegt im allgemeinen hauptsächlich im Bereich von  $0,01$  bis  $5 \mu\text{m}$ , häufig hauptsächlich im Bereich von  $0,01$  bis  $1 \mu\text{m}$ . Die Stabilität der dispersen Verteilung erstreckt sich oft über einen Zeitraum von  $\geq 1$  Monat, vielfach sogar über einen Zeitraum von  $\geq 3$  Monaten. Ihr Polymerisatvolumenanteil beträgt, bezogen auf das Gesamtvolumen der wäßrigen Polymerisatdispersion, normalerweise  $10$  bis  $70$  Vol.-%.

Ebenso wie Polymerisatlösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels, weisen wäßrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wäßrigen Dispergiertmediums die Eigenschaft auf, Polymerisatfilme zu bilden, weshalb wäßrige Polymerisatdispersionen in vielfacher Weise als Bindemittel, z. B. für Anstrichfarben oder Massen zum Beschichten von Leder, Anwendung finden.

Prinzipiell unterscheidet der Fachmann wäßrige Polymerisatdispersionen in wäßrige Sekundär- und in wäßrige Primärdispersionen. Die wäßrigen Sekundärdispersionen sind solche, bei deren Herstellung das Polymerisat außerhalb des wäßrigen Dispergiertmediums erzeugt wird, z. B. in Lösung eines geeigneten nichtwäßrigen Lösungsmittels befindlich. Diese Lösung wird anschließend in das wäßrige Dispergiertmedium überführt und unter Dispergierung das Lösungsmittel, in der Regel destillativ, abgetrennt. Demgegenüber handelt es sich bei wäßrigen Primärdispersionen um solche, bei denen das Polymerisat unmittelbar in disperser Verteilung befindlich im wäßrigen Dispergiertmedium selbst erzeugt wird. Allen Herstellverfahren ist im wesentlichen gemein, daß zum Aufbau des Polymerisats Monomere, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung aufweisen, mitverwendet werden oder daß dieser Aufbau ausschließlich aus solchen Monomeren erfolgt.

Der Einbau solcher wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung aufweisender Monomeren erfolgt üblicherweise durch initiierte Polyreaktion, wobei die Art und Weise der angewandten Initiierung insbesondere von den gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften des Zielproduktes bestimmt und diesen daher angepaßt wird. In Betracht kommt beispielsweise eine ionische oder eine radikalische Initiierung. Der Einbau kann aber auch durch katalytisch initiierte polymeranaloge Umsetzung erfolgen. Besonders häufig wird die radikalische Initiierung angewandt, weshalb der Einbau des wenigstens einen wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung aufweisenden Monomeren im Fall von wäßrigen Primärdispersionen in der Regel nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation und im Fall von wäßrigen Sekundärdispersionen in der Regel nach der Methode der radikalischen Lösungspolymerisation erfolgt.

Da es, unter Berücksichtigung der dazu erforderlichen Zeiträume, in der Regel nicht sinnvoll ist, unter Aufrechterhaltung der eigentlichen, die gewünschten Eigenschaften (z. B. Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Verzweigungsgrad etc.) des Zielproduktes bestimmenden Polyreaktionsbedingungen, den Einbau des wenigstens einen wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren betreffend, einen vollständigen Umsatz anzustreben, weisen die nach Beendigung dieser Hauptpolyreaktion resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersionen im Normalfall einen Gehalt an nicht ins dispergierte Polymerisat chemisch gebunden eingebauten, freien, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisenden Monomeren auf. Aufgrund der erhöhten Reaktionsfähigkeit der ethylenisch ungesättigten Doppelbindung sind solche Restmonomere, wie z. B. Acrylnitril und Vinylacetat, toxikologisch nicht völlig unbedenklich und daher sowohl von Herstellerseite als auch seitens des Verbrauchers unerwünscht.

Um den Restmonomeregehalt wäßriger Polymerisatdispersionen zu senken, stehen bereits unterschiedlichste Methoden zur Verfügung.

Aus der EP-A 584 458 ist bekannt, den Restmonomeregehalt wäßriger Polymerisatdispersionen durch Abstreifen mittels Wasserdampf zu verringern. Die EP-B 327 006 empfiehlt die Anwendung konventioneller Destillation.

Diese Verfahren sind insofern von Nachteil, als sie zwar den Restmonomeregehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion zu reduzieren vermögen, jedoch die Frage der Entsorgung der Restmonomeren offen lassen. Letzteres Problem wird lediglich auf eine andere Ebene verlagert. Außerdem gehen mit ihrer Anwendung in der Regel Änderungen des Feststoffgehaltes der wäßrigen Polymerisatdispersion sowie Beeinträchtigungen der Stabilität der dispersen Verteilung einher.

Die EP-A 505 959 betrifft ein Verfahren zur Reduktion des Gehaltes an Vinylacetat in wäßrigen Polyvinylacetatdispersionen. Gemäß dem Verfahren der EP-A 505 959 wird das noch verbliebene monomere Vinylacetat in schwach alkalischem Medium zu Essigsäure und Acetaldehyd verseift, wobei letzteres durch zugesetztes Wasserstoffperoxid zu Essigsäure oxidiert wird. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß sie aufgrund zusätzlicher Elektrolytbelastung die Stabilität der wäßrigen Polymerisatdispersion beeinträchtigt und Emissionen von Essigsäure bedingt.

Die DE-A 42 10 208 betrifft ein Verfahren zur Absenkung des Gehalts an freiem Vinylacetat und Vinylpropionat in wäßrigen Polymerisatdispersionen. Das Verfahren entspricht im wesentlichen einer kombinierten Anwendung von Abstreifen und Verseifen dieser Monomeren, weshalb die Nachteile der vorgenannten Verfah-

renswesen auch auf das Verfahren der DE-A 42 10 208 zutreffen.

Die DE-A 30 06 172 betrifft ein Verfahren zur Reduktion des Gehaltes an freiem Acrylnitril in wäßrigen Polymerisatdispersionen. Im Rahmen dieser Verfahrensweise fügt man der wäßrigen Polymerisatdispersion zusätzliche Monomere hinzu, welche durch eine ausgeprägte Neigung der radikalischen Copolymerisation mit Acrylnitril gekennzeichnet sind, und setzt die radikalische Hauptpolyreaktion fort.

Aus der DE-A 38 34 734, der EP-A 379 892 und der EP-A 327 006 ist bekannt, den Gehalt an Restmonomeren von wäßrigen Polymerisatdispersionen mittels nach Beendigung der Hauptpolyreaktion sich anschließender radikalischer Nachpolymerisation durch Einwirkung von besonderen, für die Hauptpolymerisation aus verschiedenen Gründen häufig weniger geeigneten, radikalischen Redoxinitiatorsystemen zu reduzieren. Solche Redoxinitiatorsysteme umfassen wenigstens ein Oxidationsmittel, wenigstens ein Reduktionsmittel sowie gegebenenfalls ein oder mehrere in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftretende Übergangsmetallionen. Eine zentrale Rolle hinsichtlich der Nachpolymerisationswirksamkeit des radikalischen Redoxinitiatorsystems in wäßrigen Polymerisatdispersionen fällt dabei dem Reduktionsmittel zu.

Es sollte insbesondere so beschaffen sein, daß bei seiner Anwendung im Rahmen eines Redoxinitiatorsystems zum Zweck der radikalischen Nachpolymerisation in wäßrigen Polymerisatdispersionen

- eine effektive Absenkung der Restmonomeren erzielt wird, ohne daß die Stabilität der wäßrigen Polymerisatdispersion wesentlich beeinträchtigt wird,
- das Redoxinitiatorsystem seine vorteilhafte Wirkung auch bei pH-Werten des wäßrigen Dispergiermediums von  $\geq 6$  bis 10, bevorzugt 7 bis 9, entfaltet, da die überwiegende Mehrzahl aller wäßrigen Polymerisatdispersionen anionisch stabilisiert wird,
- es nicht notwendigerweise der Mitwirkung eines Übergangsmetallions bedarf, da letztere nach beendeter Nachpolymerisation in der wäßrigen Polymerisatdispersion verbleiben,
- im wesentlichen keine Verfärbung der Verfilmungen der wäßrigen Polymerisatdispersion resultiert und
- möglichst keine flüchtigen organischen Folgeprodukte erzeugt werden.

Insbesondere unter Berücksichtigung des letztgenannten Gesichtspunktes ist eine Anforderung an das Reduktionsmittel die, daß es seine Wirksamkeit auch gemeinsam mit einem anorganischen Oxidationsmittel zu entfalten vermag. So entstehen aus organischen Oxidationsmitteln wie z. B. organischen Peroxiden oder Hydroperoxiden normalerweise flüchtige organische Folgeprodukte, die sowohl beim Hersteller der wäßrigen Polymerisatdispersion als auch beim Anwender der wäßrigen Polymerisatdispersion unerwünscht sind (z. B.  $R-O-O-H \rightarrow R-OH$ ).

Die US-A 4 529 753 empfiehlt in den Spalten 3, 4 reduzierende Zucker und deren Säureabkömmlinge, z. B. Ascorbinsäure, sowie Alkalimetalldisulfit als in radikalischen Redoxinitiatorsystemen zum Zweck der radikalischen Nachpolymerisation in wäßrigen Polymerisatdispersionen geeignete Reduktionsmittel, wobei Natriumdisulfit als besonders geeignetes Reduktionsmittel hervorgehoben wird. Die EP-B 327 006 schließt sich auf Seite 7 dieser Empfehlung der US-A 4 529 753 an und nennt als weitere in entsprechender Weise geeignete Reduktionsmittel Sulfoxylate wie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure (Rongalit®C). Ein Rongalit C umfassendes Redoxinitiatorsystem wird auch in Beispiel 1 der EP-A 379 892 sowie in der DE-A 38 34 734 zum Zweck der radikalischen Nachpolymerisation in einer wäßrigen Polymerisatdispersion angewendet.

Nachteilig an diesen im Stand der Technik empfohlenen Reduktionsmitteln ist jedoch, daß sie dem vorstehend beschriebenen Anforderungsprofil nicht in vollem Umfang genügen.

So resultieren bei Anwendung von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel verfärbte Verfilmungen der wäßrigen Polymerisatdispersion. Alkalimetalldisulfit vermag keine ausreichend effektive Restmonomerenabsenkung zu bewirken und bei der Anwendung von Hydroxymethansulfinsäure wird leicht flüchtiges Formaldehyd freigesetzt.

Die US-A 4 529 753 empfiehlt die Verfahrensweise der Nachpolymerisation und die Verfahrensweise des Abstreifens mit Wasserdampf simultan anzuwenden, womit auch diese Empfehlung mit den bereits beschriebenen Nachteilen befrachtet ist.

Außerdem ist in Anwendung der im Stand der Technik empfohlenen Verfahren zur Absenkung des Restmonomerengehaltes wäßriger Polymerisatdispersionen das Erreichen von Restmonomerengehalten von 1 Gew.-% und darunter, bezogen auf den Polymerisatgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion, üblicherweise zwar regelmäßig möglich, unterhalb der 1 Gew.-% Grenze treten jedoch zunehmende Schwierigkeiten der Restmonomerenabsenkung auf. Diese sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß den Restmonomeren in einer wäßrigen Polymerisatdispersion sowohl die dispergierten Polymerisatteilchen als auch das wäßrige Dispergiermedium als möglicher Aufenthaltsort zur Verfügung steht. Zwischen diesen beiden Phasen stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Der Nachteil der bekannten Methoden zur Absenkung des Restmonomerengehaltes wäßriger Polymerisatdispersionen scheint nun darin begründet, daß sie im wesentlichen entweder nur das wäßrige Dispergiermedium oder nur die Polymerisatteilchen erfassen. D.h. eine signifikante Gesamtabsenkung des Restmonomerengehaltes der wäßrigen Polymerisatdispersion wird im wesentlichen diffusionskontrolliert erfolgen (wiederholte Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes), worauf vermutlich die nicht befriedigende Geschwindigkeit der Restmonomerenabsenkung in wäßrigen Polymerisatdispersionen bei Anwendung der bekannten Verfahren zurückgeführt werden kann.

Demzufolge vermag auch die DE-A 39 09 790, die Verfahren zur Beseitigung von ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Verbindungen aus von wäßrigen Polymerisatdispersionen verschiedenen wäßrigen Systemen betrifft, keinen Hinweis auf eine effiziente Restmonomerenabsenkung in wäßrigen Polymerisatdispersionen zu geben.

Die Möglichkeit der Verteilung auf zwei verschiedene Phasen ist vermutlich auch eine Ursache dafür, daß die

Restmonomerenabsenkung in wäßrigen Polymerisatdispersionen gemäß den Verfahren des Standes der Technik bei einem Restmonomeregemisch, das wenigstens zwei voneinander verschiedene Monomere A und B, deren Verschiedenheit in aller Regel auch eine unterschiedliche Löslichkeit derselben sowohl im wäßrigen Dispergiertmedium als auch in den dispergierten Polymerisatteilchen bedingt, umfaßt, für die voneinander  
5 verschiedenen Restmonomeren nicht gleichförmig erfolgt.

Die älteren Anmeldungen DE-A 44 19 518 und DE-A 44 35 423 empfehlen zur gleichförmigen Absenkung von voneinander verschiedenen Restmonomeren die Anwendung von radikalischen Redoxinitiatorsystemen, die als Reduktionsmittel das Addukt eines Ketons an das Hydrogensulfitanion enthalten. Nachteilig an diesen Reduktionsmitteln ist jedoch, daß bei ihrer Anwendung in der Regel das Keton freigesetzt wird. Ferner entfalten sie  
10 ihre Wirkung insbesondere in Kombination mit organischen Peroxiden.

Die ältere Anmeldung DE-A 44 35 422 empfiehlt als Reduktionsmittel in radikalischen Redoxinitiatorsystemen zur Restmonomerenbeseitigung in wäßrigen Polymerisatdispersionen die Verwendung von Aminoimino-methansulfinsäure (Formamidinsulfinsäure). Nachteilig an diesem Reduktionsmittel ist jedoch dessen beschränkte Löslichkeit in Wasser. D.h., es muß der die Restmonomeren enthaltenden wäßrigen Polymerisatdispersion entweder als Feststoff oder als sehr verdünnte wäßrige Lösung zugeführt werden. Beides ist bei einer  
15 Anwendung im technischen Maßstab von Nachteil.

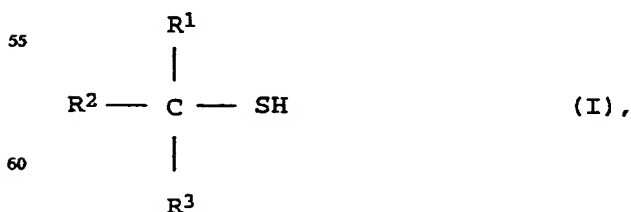
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren zur Verringerung des Restmonomeregehaltes einer wäßrigen Polymerisatdispersion durch Einwirkung eines wenigstens ein Oxidationsmittel und wenigstens ein Reduktionsmittel umfassenden radikalischen Redoxinitiatorsystems zur Verfügung zu stellen, das  
20 die Nachteile der bekannten Verfahren zur Restmonomerenreduzierung in wäßrigen Polymerisatdispersionen nicht aufweist.

Als Lösung der Aufgaben wird ein Verfahren zur Verringerung des Restmonomeregehaltes einer wäßrigen Polymerisatdispersion zur Verfügung gestellt, bei dem man eine wäßrige Dispersion eines Polymerisats, das wenigstens ein wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisendes Monomeres in chemisch gebundener Form eingebaut enthält, in an sich bekannter Weise so erzeugt, daß der Gesamtgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion an freien, d. h. nicht chemisch gebundenen, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisenden Monomeren, bezogen auf den Polymerisatgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion, im Bereich von  $> 0$  bis  $\leq 1$  Gew.-% liegt und anschließend diesen Restmonomeregehalt durch  
25 Einwirkung eines wenigstens ein Oxidationsmittel und wenigstens ein Reduktionsmittel umfassenden radikalischen Redoxinitiatorsystems verringert, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Redoxinitiatorsystem als Reduktionsmittel wenigstens ein Mercaptan enthält, das neben der Mercapto-(Thiol-)Gruppe wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweist, die wenigstens ein von Wasserstoff und Kohlenstoff verschiedenes Atom umfaßt, dessen Elektronegativität oberhalb derjenigen des Wasserstoffatoms liegt (vgl. H. R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Sauerländer Verlag Aarau, S. 72 (1973)), wobei diejenigen  
30 Verfahren ausgenommen sein sollen, bei denen der Restmonomere enthaltenden wäßrigen Polymerisatdispersion die Gesamtmenge an Mercaptan vorab eines Zusatzes der oxidativen Komponente des radikalischen Redoxinitiatorsystems vollständig zugegeben wird.

Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren auch im Bereich von Restmonomeregehalten von  $10^{-3}$  bis 0,5 Gew.-% bzw.  $10^{-3}$  bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf den Polymerisatgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion, anwendbar.  
40

Verfahren, bei denen einer wäßrigen Restmonomere enthaltenden Polymerisatdispersion, die bereits Mercaptan zugesetzt enthält, ein oxidativer radikalischer Starter zugesetzt wird, sind allgemein bekannt (vgl. z. B. US-A 3 833 550 und DE-A 23 54 681). Die primäre Zielsetzung dieser Verfahren ist jedoch nicht eine Absenkung des Restmonomeregehaltes, sondern eine Absenkung des Gehaltes an Mercaptan, das bereits während der Herstellung der wäßrigen Polymerisatdispersion zur Regulierung des Molekulargewichts des Polymerisats  
45 zugesetzt worden war. Es ist einmal diese regelnde Wirkung, die die erfindungsgemäß zu verwendenden Reduktionsmittel von den Reduktionsmitteln des Standes der Technik abhebt, und gewährleistet, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Reduktionsmittel mit höchster Wahrscheinlichkeit im Verlauf der Restmonomerenabsenkung in schwerflüchtiger Form gebunden werden.

Bevorzugte erfindungsgemäß zu verwendende Mercaptane sind Mercaptane aus der Gruppe umfassend 1 bis 8 C-Atome aufweisende Thiocarbonsäuren und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze sowie die von 1 bis 8 C-Atome aufweisenden Thiocarbonsäuren verschiedenen Mitglieder der allgemeinen Formel I



mit  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, eine der nachfolgenden funktionellen Gruppen  $-\text{OR}^4$  mit  
65  $\text{R}^4 =$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl,  $-\text{NHR}^4$ ,  $-\text{COOR}^4$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^4$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^4$ ,  $-\text{OSO}_3\text{R}^4$ ,  $-\text{SR}^4$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{Halogenid}$ ,  $-\text{COSR}^4$ ,  $-\text{CSOR}^4$ ,  $-\text{COR}^4$ ,  $-\text{CSR}^4$ ,  $-\text{CSSR}^4$ ,  $-\text{CSNHR}^4$ ,  $-\text{CONHR}^4$ ,  $-\text{COO}$ -Halogenid,  $-\text{CSSHalogenid}$  mit Halogenid = F, Cl, Br, J,  $-\text{OPO}_3\text{HR}^4$ ,  $-\text{PO}_3\text{HR}^4$  und  $-\text{OPO}_2\text{R}^4$ , wobei im Fall von sauren funktionellen Gruppen auch deren Alkalimetall- und Ammoniumsalz in Betracht kommt, ein Phenyl-

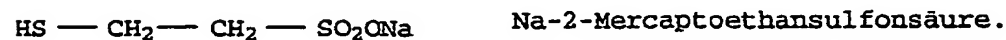
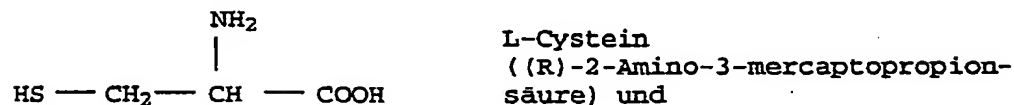
oder ein Benzyl- oder ein 1 bis 8 (vorzugsweise 1 bis 4) C-Atome aufweisender Alkylrest von deren Wasserstoffatomen eines oder zwei durch eine der vorstehenden funktionellen Gruppen ersetzt sein können und wobei zwei der gegebenenfalls substituierten Alkylreste auch einen 5 oder 6 C-Atome aufweisenden gesättigten Ring bilden können, mit der Maßgabe, daß die Verbindungen I neben der Thiolgruppe wenigstens eine und höchstens drei der vorgenannten funktionellen Gruppen aufweisen und wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> ein wie vorstehend beschriebener, gegebenenfalls substituierter, Phenyl-, Benzyl- oder 1 bis 8 (vorzugsweise 1 bis 4) C-Atome aufweisender Alkylrest ist.

Die in Anwendung der vorgenannten Reduktionsmittel erfindungsgemäß gefundenen besonders günstigen Ergebnisse werden ohne Anspruch auf Gültigkeit u. a. darauf zurückgeführt, daß diese Mercaptane einerseits eine gewisse Wasserlöslichkeit aufweisen (in der Regel beträgt die Löslichkeit bei 1 bar und 25°C  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf Wasser; erfindungsgemäß zu verwendende Mercaptane mit solch einem Löslichkeitsverhalten in Wasser sind generell bevorzugt), andererseits jedoch auch in die eher lipophilen Polymerpartikel einzudringen vermögen.

Weitere günstige erfindungsgemäß einzusetzende Mercaptane sind solche wie Mercaptobenzoessäure oder Mercaptoethanol.

Erfindungsgemäß besonders geeignet sind solche Verbindungen I, in denen zusätzlich wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff ist. Ferner sind Verbindungen I bevorzugt, die neben der Thiolgruppe nur eine oder zwei der vorgenannten funktionellen Gruppen aufweisen, unter denen die Carboxylgruppe, die Aminogruppe und die Sulfonsäuregruppe bevorzugt werden.

Als günstige erfindungsgemäß zu verwendende Mercaptane seien aufgeführt



An dieser Stelle sei nochmals festgehalten, daß die Natur des im wäßrigen Medium dispergierten Polymerisats für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens im wesentlichen keine Rolle spielt. D.h. der Begriff Polymerisat umfaßt hier sowohl Polykondensate, wie z. B. Polyester, aber auch Polyaddukte wie Polyurethane sowie Polymerisate, die durch ionische oder radikalische Polymerisation von ausschließlich wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisenden Monomeren erhältlich sind sowie Mischvarianten der genannten Typen. Wesentlich ist nur, daß am Aufbau des im wäßrigen Medium dispergierten Polymerisats wenigstens ein wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisendes Monomeres beteiligt ist, so daß überhaupt ein Problem der Restmonomerenentfernung bestehen kann. Die Art des Einbaus des wenigstens einen wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisenden Monomeren in das dispergierte Polymerisat ist erfindungsgemäß ohne Belang. Er kann unmittelbar über ionische oder radikalische Polymerisation, über poly-

meranalogue Umsetzungen oder durch unmittelbare Polyaddition oder Polykondensation erfolgen. Ferner sei nochmals festgehalten, daß die Terminologie "wäßrige Polymerisatdispersion" ohne weiteren Zusatz in dieser Schrift sowohl wäßrige Primär- als auch wäßrige Sekundärdispersionen umfaßt.

Die Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen der vorgenannten verschiedenen Polymerisattypen ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt (vgl. z. B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, S. 659ff (1987); D.C. Blackley, in High Polymer Latices, Vol. 1, S. 35ff (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seite 246ff, Kapitel 5 (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, S. 135 bis 142 (1990); Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, New York (1965); DE-A 40 03 422 und Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlin (1969).

Als wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen für das erfindungsgemäße Verfahren u. a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht wie die Olefine, z. B. Ethylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinyllaurat, Vinylpivalat und Vinylstearat sowie im Handel befindliche Monomere VEOVA® 9-11 (VEOVA X ist ein Handelsname der Firma Shell und steht für Vinylester von Carbonsäuren, die auch als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden), Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl-, -tert-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylester, Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylnitril sowie  $C_4$ -s-konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomeren bilden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersionen in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem Verfahren der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen (25°C, 1 bar) lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind beispielsweise  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon.

Im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersionen werden die vorgenannten, eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisenden, Monomeren im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, mit einpolymerisiert.

Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wäßrigen Polymerisatdispersionen erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol-, Carbonyl- oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, unter denen das N-Methylolmethacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind, zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere in Betracht. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate- und dimethacrylate wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate sowie Propylenglykoldiacrylat, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure  $C_1$ - $C_8$ -Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat, Ureidoethylmethacrylat und Acrylamidoglykolsäure. Die vorgenannten Monomeren werden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersionen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, meist in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% miteinpolymerisiert.

Der Vorteil der gleichförmigen Monomerenabsenkung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt insbesondere dann zur Geltung, wenn die zu beseitigenden Restmonomeren zwei oder mehr als zwei voneinander verschiedene wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomeren umfassen. D.h. seine Anwendung erweist sich dann als günstig, wenn drei oder vier oder fünf oder sechs oder mehr voneinander verschiedene Restmonomere Bestandteil der erfindungsgemäß zu behandelnden wäßrigen Polymerisatdispersion sind.

Dies gilt vor allem dann, wenn die in der wäßrigen Polymerisatdispersion enthaltenen Restmonomeren so beschaffen sind, daß sie bei den Nachpolymerisationsbedingungen voneinander signifikant verschiedene molare Löslichkeiten L in 1000 g Wasser (= molale Löslichkeit in Wasser) aufweisen (in der Regel sind diese Löslichkeiten im wesentlichen mit denen bei 25°C, 1 bar, ca. identisch).

Bezeichnet man in einem Restmonomerenmisch dasjenige Restmonomere, das die höchste molale Löslichkeit  $L_A$  aufweist mit A und dasjenige Restmonomere, das die geringste molale Löslichkeit  $L_B$  aufweist mit B, dann tritt der erfindungsgemäße Erfolg im wesentlichen unabhängig davon ein, ob das Verhältnis  $L_A/L_B$  einen



Wert  $\geq 1,1$  oder  $\geq 1,5$  oder  $\geq 2$  oder  $\geq 5$  oder  $\geq 10$  oder  $\geq 50$  oder  $\geq 100$  oder  $\geq 1000$  oder  $\geq 10000$  aufweist.

D. h., der erfindungsgemäße Erfolg tritt in der Regel ein, wenn die Restmonomeren wenigstens ein Restmonomeres, das in der vorseitigen Auflistung möglicher Restmonomere der Gruppe der mäßig bis gering in Wasser löslichen zugeordnet wurde, und wenigstens ein Restmonomeres, das in der entsprechenden Auflistung der Gruppe mit erhöhter Wasserlöslichkeit zugeordnet wurde, enthalten.

Ein Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin begründet, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Reduktionsmittel im wesentlichen keine die Qualität (insbesondere Stabilität) von wäßrigen Polymerisatdispersionen mindernden Folgeprodukte bedingen. Dies eröffnet die Möglichkeit, das erfindungsgemäße Verfahren und die Stabilität strapazierende Strippverfahren simultan anzuwenden, d. h. chemische und physikalische Restmonomerenverringern direkt zu koppeln, wie es die US-A 4 529 753 empfiehlt. Ferner bildet dieser Sachverhalt die Grundlage dafür, daß das erfindungsgemäße Verfahren z. B. im Unterschied zur Restmonomerenbeseitigung durch Strippen mittels Wasserdampf ohne Schwierigkeiten im wesentlichen unabhängig vom Feststoffvolumengehalt (Feststoffvolumen, bezogen auf das Volumen der wäßrigen Polymerisatdispersion) anwendbar ist. D. h. der Feststoffvolumengehalt kann sowohl 10 bis 50 als auch 20 bis 60, aber auch 30 bis 70 Vol.-% betragen, wie dies z. B. bei den wäßrigen Polymerisatdispersionen der DE-A 42 13 965 der Fall ist, wobei die Anwendbarkeit bei hoher Feststoffvolumenkonzentration (50 bis 70 Vol.-% und höher) besonders interessiert.

Günstig ist ferner, daß die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl bei alkalischem als auch saurem wäßrigem Dispergiermedium gegeben ist. D. h. der Anwendungsbereich erstreckt sich von pH 1 bis pH 12.

Die Anwendbarkeit im sauren pH-Bereich ist z. B. dann von Bedeutung, wenn die wäßrige Polymerisatdispersion  $\geq 5$  bis 60 Gew.-% Acrylsäure, auf das Polymerisat bezogen, copolymerisiert enthält. Erhöht man den pH-Wert wäßriger Dispersionen von Polymerisaten des vorgenannten Acrylsäuregehaltes, so nimmt deren dynamische Viskosität beträchtlich zu. Mit Vorteil werden derartige wäßrige Polymerisatdispersionen daher als Verdickerdispersionen eingesetzt (vgl. z. B. DE-PS 11 64 095, DE-PS 12 64 945, DE-PS 12 58 721, DE-PS 15 46 315 und DE-PS 12 65 752). Diesbezüglich werden sie in saurem Medium mit relativ geringer Viskosität erzeugt. Die verdickende Wirkung wird erst beim Anwender durch pH-Wert-Erhöhung bewirkt. Damit liegt einer der Fälle vor, bei denen die Restmonomerenverringern beim Hersteller der wäßrigen Polymerisatdispersion bei pH-Werten des wäßrigen Dispergiermediums von unter 7 (in der Regel  $< 7$  bis 2) durchzuführen ist.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch bei pH-Werten des wäßrigen Dispergiermediums von 6 bis 10, besonders bevorzugt 7 bis 9, angewendet. Dies ist für solche wäßrigen Polymerisatdispersionen günstig, deren disperse Verteilung unter Mitwirkung anionischer Gruppen stabilisiert wird. Dies sind beispielsweise solche wäßrigen Polymerisatdispersionen, die unter Mitwirkung anionischer Emulgatoren stabilisiert werden, oder die 3 bis 6 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure einpolymerisiert enthalten (in der Regel 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das dispergierte Polymerisat), um die disperse Verteilung allein oder mitzustabilisieren.

Bemerkenswerterweise ist es im Fall der erfindungsgemäßen Restmonomerenverringern (auch bei Anwendungstemperaturen von 20 bis 60°C) nicht erforderlich, das erfindungsgemäße Redoxinitiatorsystem im Beisein einer im wäßrigen Reaktionsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente (z. B. Eisen, Vanadium oder deren Gemisch) in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, anzuwenden. Selbstverständlich ist aber auch eine Anwendung in einem solchen Beisein möglich. In der Regel erfolgt diese dann in auf Oxidations- oder Reduktionsmittel (die jeweilige Unterschubkomponente) bezogenen Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, gerechnet als zuzusetzende Metallverbindung. Als solche kommen beispielsweise Eisen(II)sulfat, Eisen(II)chlorid, Eisen(II)nitrat, Eisen(II)acetat sowie die entsprechenden Eisen(III) salze, Ammonium- oder Alkalimetallvanadate (V(V)), Vanadium(III)chlorid, Vanadyl(V)trichlorid und insbesondere Vanadyl(IV)sulfat-Pentahydrat in Betracht. Häufig werden noch Komplexbildner (z. B. EDTA) zugesetzt, die die Metalle unter Reaktionsbedingungen in Lösung halten.

Hinsichtlich der im Rahmen der erfindungsgemäßen Restmonomerenabsenkung anzuwendenden Temperaturen wird der Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 90°C, insbesondere 60 bis 80°C, empfohlen. Unter Druck sind aber auch entsprechend höhere Temperaturen möglich. Als Arbeitsdruck kommen  $\geq 1$  bar bis 15 bar in Betracht. Besonders günstig ist es, die erfindungsgemäße Nachpolymerisation oberhalb der Mindestfilmbildtemperatur, MFT (Weißpunkt), der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion durchzuführen. Bei wäßrigen Polymerisatdispersionen, deren MFT unterhalb 0°C liegt, tritt an die Stelle der MFT die statische Glasübergangstemperatur  $T_g$  (DSC, midpoint temperature) des dispergierten Polymerisats (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A21 (1992), S. 169). Vorzugsweise liegt die Arbeitstemperatur wenigstens 20, besser wenigstens 40, günstiger wenigstens 60, noch besser wenigstens 80 und ganz besonders vorteilhaft wenigstens 100°C oberhalb der relevanten MFT- bzw.  $T_g$ -Werte (dieser Zshg. sollte allgemein für Nachpolymerisationen von Gültigkeit sein). Bei Polymerisatdispersionen, die mehr als eine  $T_g$  aufweisen, ist der tiefstliegende dieser Werte anzuwenden.

Wie die Verfahren der radikalischen Polymerisation generell, ist das erfindungsgemäße Verfahren sowohl unter Inertgasatmosphäre (z. B.  $N_2$ , Ar) als auch unter Sauerstoff enthaltender Atmosphäre (z. B. Luft) anwendbar.

Weiterhin ist es günstig, daß eine Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens üblicherweise keine Verfärbung der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersionen bewirkt. Auch ist die ausgezeichnete Handhabbarkeit und Lagerstabilität der erfindungsgemäß anzuwendenden Reduktionsmittel von Vorteil.

Wie bereits erwähnt, ist das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere auf solche wäßrigen Polymerisatdispersionen anwendbar, deren dispergiertes Polymerisat, abzüglich der erfindungsgemäßen Restmonomerenbe-

seitigung, nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation aus wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren erzeugt wird, weshalb sich sämtliche in dieser Schrift gemachten Aussagen vor allem auf solche nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation hergestellten wäßrigen Primärdispersionen beziehen. Dabei wird die radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation vorzugsweise nach dem Zulaufverfahren durchgeführt. D.h. die überwiegende Menge der zu polymerisierenden Monomeren, in der Regel 50 bis 100, vorzugsweise 70 bis 100, besonders bevorzugt 80 bis 100 und ganz besonders vorteilhaft 90 bis 100 Gew.-% ihrer Gesamtmenge, werden dem Polymerisationsgefäß erst ab Beginn der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation gemäß des Fortschreitens der Polymerisation der bereits im Polymerisationsgefäß befindlichen Monomeren zugesetzt. In der Regel erfolgt der Zusatz durch kontinuierliche Zufuhr (in der Regel als reiner Monomerenzulauf oder in wäßriger Phase voremulgiert) und zwar so, daß wenigstens 80, bevorzugt wenigstens 90 und ganz besonders bevorzugt wenigstens 95 Gew.-% der bereits im Polymerisationsgefäß befindlichen Monomeren einpolymerisiert sind. Zur Einstellung der Teilchengröße der dispergierten Polymerisatpartikel können dabei sogenannte wäßrige Saat-Polymerisatdispersionen mitverwendet werden (vgl. EP-B 40419 u. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York (1966) S. 847).

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen für die vorstehend beschriebene Hauptpolymerisationsreaktion alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide als auch um Azoverbindungen handeln. Selbstverständlich kommen jedoch auch Redoxinitiatorsysteme in Betracht. Im Regelfall wird das zur Hauptpolymerisation eingesetzte radikalische Initiatorsystem von dem erfindungsgemäß für die Nachpolymerisation zu verwendenden radikalischen Initiatorsystem verschieden sein. Auch werden in der Regel wenigstens 50 Gew.-%, häufiger wenigstens 75 Gew.-% und meistens wenigstens 90 Gew.-% der im Rahmen der Hauptpolymerisation zu polymerisierenden Monomeren ohne Beisein des erfindungsgemäßen Reduktionsmittels polymerisiert. D.h. im Normalfall wird die Hauptpolymerisation kein erfindungsgemäßes Reduktionsmittel umfassen. Um die radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation als Hauptpolyreaktion aus der Sicht der gewünschten Eigenschaften sowie bezüglich einer hohen Wirtschaftlichkeit besonders effizient zu führen, ist die Verwendung von Peroxodischwefelsäure und/oder deren Alkalimetallsalzen und/oder ihrem Ammoniumsalz als radikalische Start er bevorzugt. Vorzugsweise beträgt die Menge der eingesetzten radikalischen Initiatorsysteme, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, 0,1 bis 2 Gew.-%. Die Art und Weise, in der das radikalische Initiatorsystem im Verlauf der beschriebenen radikalischen wäßrigen Emulsionshauptpolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist eher von untergeordneter Bedeutung. Das Initiatorsystem kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise zugesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab.

Eine unmittelbare Konsequenz der vorgenannten Tatsache ist, daß als Reaktionstemperatur für die vorgenannte radikalische wäßrige Emulsionshauptpolymerisation der gesamte Bereich von 0 bis 100°C in Betracht kommt, Temperaturen von 70 bis 100°C, vorzugsweise 80 bis 100°C und besonders bevorzugt > 85 bis 100°C jedoch bevorzugt angewendet werden.

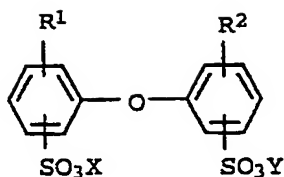
Die Anwendung von erhöhtem oder vermindertem Druck ist möglich, so daß die Polymerisationstemperatur auch 100°C übersteigen und bis zu 130°C oder mehr betragen kann. Vorzugsweise werden leichtflüchtige Monomere wie Ethylen, Butadien oder Vinylchlorid unter erhöhtem Druck polymerisiert. Natürlich ist es möglich, im Rahmen der radikalischen wäßrigen Emulsionshauptpolymerisation das Molekulargewicht regelnde Substanzen wie tert.-Dodecylmercaptan oder die erfindungsgemäßen Reduktionsmittel mitzuverwenden.

Üblicherweise werden im Rahmen der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation Dispergiermittel mitverwendet, die die Stabilität der erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersion gewährleisten. Als solche kommen sowohl die zur Durchführung von radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden verwendet werden. Vorzugsweise werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nicht-ionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens miteinander unverträglich sind. Gebräuchliche Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 100, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>), ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 100, Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>18</sub>), sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>16</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 1 bis 70, Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 100, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>). Weitere geeignete Emulgatoren wie Sulfobernsteinsäureester finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Als geeignete grenzflächenaktive Substanzen haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel I





(I),

5

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der Formel I bedeuten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff, und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen I in denen X und Y Natrium, R<sup>1</sup> ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder R<sup>1</sup> ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company). Vorzugsweise werden die Verbindungen I im erfindungsgemäßen Verfahren für sich und besonders bevorzugt im Gemisch mit ethoxylierten Fettalkoholen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>3</sub>- bis C<sub>36</sub>) als Dispergiermittel eingesetzt. Die Verbindungen I sind allgemein bekannt, z. B. aus der US-A 4,269,749, und im Handel erhältlich.

In der Regel beträgt die Menge an eingesetztem Dispergiermittel 0,5 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% bezogen auf die radikalisch zu polymerisierenden Monomeren.

Selbstverständlich eignen sich die vorgenannten Dispergiermittel ganz generell zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen unmittelbaren Verfahrensprodukte. Die erfindungsgemäßen unmittelbaren Verfahrensprodukte umfassen aber auch wäßrige Polymerisatdispersionen von selbstemulgierenden Polymerisaten, d. h. von Polymerisaten die ionische Gruppen aufweisen, die aufgrund der Abstoßung von Ladungen gleichen Vorzeichens die Stabilisierung zu bewirken vermögen. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen unmittelbaren Verfahrensprodukte anionische Stabilisierung (insbesondere anionische Dispergiermittel) auf.

Erfolgt die Herstellung derjenigen wäßrigen Polymerisatdispersion, deren Restmonomergehalt in der erfindungsgemäßen Weise gesenkt werden soll, nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation aus Monomerenzusammensetzungen von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren, sind im Hinblick auf das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere Monomerenzusammensetzungen von Bedeutung, die wenigstens zwei voneinander verschiedene wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomeren umfassen und im übrigen

- 70 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol, oder
- 70 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder
- 70 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, oder
- 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Ethylen

enthalten.

Besonders relevant sind im Hinblick auf das erfindungsgemäße Verfahren Monomerenzusammensetzungen, die umfassen:

- 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens einer 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder deren Amid (Monomere A) und
- 70 bis 99,9 Gew.-% an Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol (Monomere B), oder
- 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens einer 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder deren Amid (Monomere A) und
- 70 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien (Monomere B'), oder
- 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens einer 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder deren Amid (Monomere A) und
- 70 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid (Monomere B''), oder
- 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens einer 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder deren Amid (Monomere A) und
- 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Ethylen (B''').

Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Verfahren empfehlenswert im Fall von radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisationen von Monomerenzusammensetzungen die umfassen:

- 0,1 bis 30 Gew.-% Acrylnitril (vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%) und
- 70 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol, oder
- 0,1 bis 30 Gew.-% Acrylnitril (vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%) und
- 70 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder
- 0,1 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und
- 60 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol.

Ganz besonders empfehlenswert ist das erfindungsgemäße Verfahren jedoch im Fall von radikalischen

wäßrigen Emulsionspolymerisationen von Monomerenzusammensetzungen die umfassen:

0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens einer 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder deren Amid, insbesondere Acrylsäure,

0,1 bis 30 Gew.-% Acrylnitril (vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%) und

5 69,9 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol oder

0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens einer 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder deren Amid, insbesondere Acrylsäure,

0,1 bis 30 Gew.-% Acrylnitril (vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%) und

10 69,9 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder

0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens einer 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder deren Amide, insbesondere Acrylsäure,

0,1 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und

15 59,9 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol.

Vorzugsweise werden die genannten Monomerenzusammensetzungen so gewählt, daß die Tg-Werte der resultierenden dispergierten Polymerisate unterhalb 50°C, vorzugsweise unterhalb 25°C und ganz besonders bevorzugt unterhalb 0°C (bis zu -70°C) liegen.

Im Fall von Restmonomeren enthaltenden wäßrigen Polymerisatdispersionen, deren dispergiertes Polymerisat aus wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren nach der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation erzeugt wird, wird man in der Regel bereits im Rahmen dieser radikalischen wäßrigen Emulsionshauptpolymerisation die 1 Gew.-%-Grenze an auf die gesamte wäßrige Dispersion bezogenen Restmonomeren erreichen oder unterschreiten. In den Fällen, in denen dies nicht möglich ist, kann man, wie bereits erwähnt, das erfindungsgemäße Verfahren der Restmonomerenabsenkung entweder unmittelbar im Anschluß anwenden oder bis zum Erreichen der vorgenannten Grenze zunächst nach den an sich bekannten Methoden zur Restmonomerenverringerung des Standes der Technik verfahren, ehe man erfindungsgemäß weiterverfährt, um die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zu nutzen. Generell können die Hauptpolyreaktion und der erfindungsgemäße Schritt der Restmonomerenabsenkung nahtlos ineinander übergehen. Auch kann das erfindungsgemäße radikalische Redoxinitiatorsystem bereits im Rahmen der Hauptpolyreaktion mit-

30 verwendet worden sein. Selbstverständlich können die erfindungsgemäß anzuwendenden radikalischen Redoxinitiatoren neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Reduktionsmitteln zusätzlich andere Reduktionsmittel wie reduzierende Zucker, z. B. Glucose und Fructose, Derivate derselben wie Ascorbinsäure oder Sulfinsäuren wie Hydroxymethylthansulfinsäure oder Alkylsulfinsäuren wie iso-Propylsulfinsäure (bzw. deren Salze) umfassen. Vorzugsweise bilden die erfindungsgemäßen Reduktionsmittel jedoch mehr als 50, vorzugsweise mehr als 75 Gew.-% der Gesamtmenge an verwendeten Reduktionsmitteln und ganz besonders bevorzugt bilden sie das alleinige Reduktionsmittel.

Als oxidativer Bestandteil der erfindungsgemäß anzuwendenden radikalischen Redoxinitiatoren kommen z. B. molekularer Sauerstoff, Ozon, unter Radikalbildung Sauerstoff abgebende Mittel ohne Peroxidstruktur wie Alkalimetallchlorate- und -perchlorate, Übergangsmetalloxidverbindungen wie Kaliumpermanganat, Mangan-40 dioxid und Bleioxid, aber auch Bleitetraacetat und Iodobenzol in Betracht. Vorzugsweise werden jedoch Peroxide, Hydroperoxide oder Gemische derselben eingesetzt.

Als günstig haben sich dabei Wasserstoffperoxid, Peroxodischwefelsäure und ihre Salze, insbesondere ihre Alkalimetallsalze (d. h. Na und K), Alkaliperborate, Peroxodiphosphate, -tert.-Butylhydroperoxid und andere erwiesen. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß ausschließlich anorganische Oxidationsmittel angewendet, da dies in Kombination mit den erfindungsgemäßen Reduktionsmitteln eine emissionsfreie chemische Nachdesodierung ermöglicht.

Oxidationsmittel und Reduktionsmittel sollten in der Regel im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 5 : 1 angewendet werden. Vorzugsweise werden sie in etwa äquivalenten Mengen eingesetzt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das erfindungsgemäß zu verwendende radikalische Redoxinitiatorsystem der die Restmonomeren enthaltenden wäßrigen Polymerisatdispersion prinzipiell auf einmal zugesetzt werden. Man kann aber auch das Oxidationsmittel auf einmal zusetzen und dann das Reduktionsmittel kontinuierlich zuführen. Es ist jedoch auch möglich, das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel der zu behandelnden wäßrigen Polymerisatdispersion im Verlauf weniger (0,5 h bis 6 h, bevorzugt 1 h bis 3 h) 55 Stunden kontinuierlich über getrennte Zuläufe zuzuführen. Häufig werden beide Zuläufe im wesentlichen zeitgleich beginnen und enden, d. h. im wesentlichen wird die Zufuhr synchron erfolgen. Zweckmäßigerweise erfolgt die Zufuhr in Form wäßriger Lösungen.

Die anzuwendenden Mengen des erfindungsgemäß einzusetzenden radikalischen Redoxinitiatorsystems hängen selbstredend von der noch vorhandenen Menge an Restmonomeren und deren gewünschtem Verringerungsgrad ab.

In der Regel wird sich die einzusetzende Menge auf 0,01 bis 5 Gew.-%, mit Vorteil auf 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das dispergierte Polymerisat bzw. auf die etwa 10fache Gewichtsmenge der Restmonomeren, belaufen. Natürlich ist es möglich im Anschluß an das erfindungsgemäße Verfahren andere Verfahren zur Restmonomerenabsenkung anzuschließen.

65 Abschließend sei noch erwähnt, daß die erfindungsgemäß einzusetzenden radikalischen Redoxinitiatorsysteme eine wirksame Restmonomerenabsenkung in kurzer Zeit ermöglichen. Die in den nachfolgenden Beispielen ermittelten Restmonomerengehalte gehen auf gaschromatographische Bestimmungen zurück.

Es sei ferner nochmals festgehalten, daß die Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden Reduktionsmittel in Kombination mit anorganischen Oxidationsmitteln praktisch keine flüchtigen organischen Folgeprodukte bedingt. Dies wird in den nachfolgenden Beispielen ebenfalls ausgewiesen.

Zur Untersuchung auf flüchtige organische Folgeprodukte wurden dabei jeweils 1 g der erfindungsgemäß behandelten wäßrigen Polymerisatdispersion mit 1 g einer Lösung von 300 mg Dioxan (Standard) in einem kg Wasser versetzt. Dann wurden 5 µl der so verdünnten wäßrigen Polymerisatdispersion in einen dicht verschließbaren Behälter eines Innenvolumens von 22 ml gegeben und in dem verschlossenen Behälter 15 min auf 150°C gehalten.

Anschließend wurde die Gasphase des Behälterinnenraums gaschromatographisch analysiert. Dies erfolgte mittels einer mittelpolaren "fused silica capillary column DB-1" der Fa. J & W Scientific Folsom, USA. In allen erfindungsgemäßen Beispielen lag der Gehalt an flüchtigen organischen Folgeprodukten bei Werten unter der Nachweisgrenze von 5 ppm (Gewichtsteile, auf die Dispersion bezogen).

#### Beispiele

a) Aus einem Monomerengemisch der Zusammensetzung

50 Gew.-% n-Butylacrylat,

46 Gew.-% Styrol,

2 Gew.-% Acrylsäure und

2 Gew.-% Methacrylsäure

wurde unter Verwendung von Natriumperoxodisulfat nach der Monomerenemulsionszulaufweise bei einer Polymerisationstemperatur von 80°C eine mit 0,1 Gew.-% Dowfax 2A1 und 0,1 Gew.-% Na-Laurylsulfat (die Mengenangabe jeweils auf Polymerisat bezogen) stabilisierte wäßrige Polymerisatdispersion erzeugt (zahlenmittlerer Polymerisateilchendurchmesser = 150 nm), deren Feststoffgehalt 50 Gew.-% betrug.

Gaschromatographische Analyse der wäßrigen Polymerisatdispersion ergab einen Restmonomergehalt von 7000 ppm (Gewicht, auf Dispersion bezogen) n-Butylacrylat.

Nach Einstellung des pH-Wertes des wäßrigen Dispergiemediums der wäßrigen Polymerisatdispersion auf einen Wert von 7, wurden zu jeweils 1 kg wäßriger Polymerisatdispersion bei einer Temperatur von 60°C in getrennten Zulaufen

$3 \cdot 10^{-2}$  Mol  $H_2O_2$  gelöst in 30 ml Wasser,

$1 \cdot 10^{-2}$  Mol Reduktionsmittel gelöst in 30 ml Wasser

zeitgleich beginnend innerhalb von 3 h kontinuierlich zugefahren.

Anschließend wurde die wäßrige Polymerisatdispersion gaschromatisch auf den verbliebenen Gehalt an freiem n-Butylacrylat sowie auf flüchtige organische Folgeprodukte (einschließlich des verwendeten Reduktionsmittels selbst) untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle 1 als Funktion des verwendeten Reduktionsmittels. Sie zeigt zusätzlich das Ergebnis bei alleiniger  $H_2O_2$ -Anwendung sowie bei einer alleinigen Reduktionsmittelanwendung.

Tabelle 1

Reduktionsmittel	n-Butylacrylatrest- gehalt (ppm)	flüchtige organische Folgeprodukte
3-Mercaptopropion- säure	261	-
2-Mercaptopropion- säure	619	-
Thioessigsäure	236	-
Thioäpfelsäure	57	-
L-Cystein	199	-
Na-2-Mercaptoethan- sulfonsäure	307	-
- ( $H_2O_2$ alleine)	2624	-
Mercaptopropionsäure (ohne $H_2O_2$ )	5055	Mercaptopropionsäure
Ascorbinsäure	752	nicht untersucht
Natriumdisulfit	2449	-
Rongalit	2311	Formaldehyd

b) In analoger Weise wie unter a) wurde aus einem Monomerengemisch der Zusammensetzung

60 Gew.-% Styrol

38 Gew.-% Butadien und

2,0 Gew.-% Acrylsäure

(Na-Peroxodisulfat initiiert und mittels 0,8 Gew.-% Na-Laurylsulfat stabilisiert (auf Polymerisat bezogen)) eine 50 gew.-%ige wäßrige Polymerisatdispersion erzeugt, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser 170 nm betrug und die einen gaschromatographisch ermittelten Restmonomerengehalt an Styrol von 2500 ppm aufwies.

Zur Absenkung des Restmonomerengehaltes wurde wie unter a) verfahren. Die Zulaufe bestanden jedoch aus

$1 \cdot 10^{-2}$  Mol  $H_2O_2$  gelöst in 30 ml Wasser,

$1 \cdot 10^{-2}$  Mol Reduktionsmittel in 30 ml Wasser.

Die Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle 2.

Tabelle 2

Reduktionsmittel	Styrolrestgehalt (ppm)	flüchtige Folgeprodukte
3-Mercaptopropionsäure	670	-
Natriumdisulfit	1963	-
Rongalit	904	Formaldehyd
Ascorbinsäure	770	nicht untersucht

c) Als Vergleichsversuch wurde wie bei b) verfahren, die Zulaufe bestanden jedoch aus

$1 \cdot 10^{-2}$  Mol  $H_2O_2$  gelöst in 30 ml Wasser,

$1 \cdot 10^{-2}$  Mol tert.-Dodecylmercaptan emulgiert in 30 ml Wasser.

Als Ergebnisse betrug der Styrolrestgehalt 1938 ppm.

Aufgrund der Abwesenheit flüchtiger organischer Folgeprodukte ist bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens keine sich anschließende Desodorierung der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion zum Zwecke der Beseitigung dieser flüchtigen Folgeprodukte mehr erforderlich.

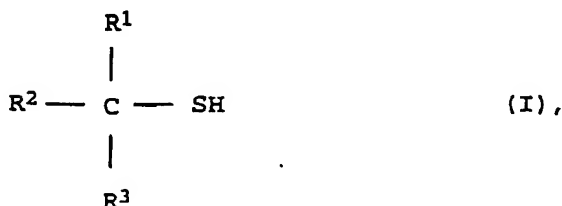
#### Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, bei dem man eine wäßrige Dispersion eines Polymerisats, das wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomeres in chemisch gebundener Form eingebaut enthält, in an sich bekannter Weise so erzeugt, daß der Gesamtgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion an freien, d. h. nicht chemisch gebundenen, wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Doppelbindung aufweisenden Monomeren, bezogen auf den Polymerisatgehalt der wäßrigen Polymerisatdispersion, im Bereich von  $> 0$  bis  $\leq 1$  Gew.-% liegt und anschließend diesen Restmonomerengehalt durch Einwirkung eines wenigstens ein Oxidationsmittel und wenigstens ein Reduktionsmittel umfassenden radikalischen Redoxinitiatorsystems verringert, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem als Reduktionsmittel wenigstens ein Mercaptan enthält, das neben der Thiolgruppe wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweist, die wenigstens ein von Wasserstoff und Kohlenstoff verschiedenes Atom umfaßt, dessen Elektronegativität oberhalb derjenigen des Wasserstoffatoms liegt, wobei diejenigen Verfahren ausgenommen sind, bei denen der die Restmonomere enthaltenden wäßrigen Polymerisatdispersionen die Gesamtmenge an Mercaptan vorab eines Zusatzes der oxidativen Komponenten des radikalischen Redoxinitiatorsystems vollständig zugegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zu verringernde Restmonomerengehalt  $> 0$  bis  $\leq 0,5$  Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zu verringernde Restmonomerengehalt  $> 0$  bis  $\leq 0,1$  Gew.-% beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mercaptan ein Mercaptan ist aus der Gruppe umfassend 1 bis 8 C-Atome aufweisende Thiocarbonsäuren und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze sowie die von 1 bis 8 C-Atome aufweisenden Thiocarbonsäuren verschiedenen Mitglieder der allgemeinen Formel I



- mit  $R^1, R^2, R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, eine der nachfolgenden funktionellen Gruppen  $-OR^4$  mit  $R^4 =$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $-NHR^4$ ,  $-COOR^4$ ,  $-SO_2R^4$ ,  $-SO_3R^4$ ,  $-OSO_3R^4$ ,  $-SR^4$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-SCN$ ,  $-Halogenid$ ,  $-COSR^4$ ,  $-CSOR^4$ ,  $-COR^4$ ,  $-CSR^4$ ,  $-CSSR^4$ ,  $-CSNHR^4$ ,  $-CONHR^4$ ,  $-COOHalogenid$ ,  $-CSSHalogenid$  mit Halogenid = F, Cl, Br, J,  $-OPO_3HR^4$ ,  $-PO_3HR^4$  und  $-OPO_2R^4$ , wobei im Fall von sauren funktionellen Gruppen auch deren Alkalimetall- und Ammoniumsalz in Betracht kommt, ein Phenyl- oder ein Benzyl- oder ein 1 bis 8 C-Atome aufweisender Alkylrest von deren Wasserstoffatomen eines oder zwei durch eine der vorstehenden funktionellen Gruppen ersetzt sein können und wobei zwei der gegebenenfalls substituierten Alkylreste auch einen 5 oder 6 C-Atome aufweisenden gesättigten Ring bilden können, mit der Maßgabe, daß die Mercaptane I neben der Thiolgruppe wenigstens eine und höchstens drei der vorgenannten funktionellen Gruppen aufweisen und wenigstens einer der Reste  $R^1, R^2, R^3$  ein wie vorstehend beschriebener, gegebenenfalls substituierter, Phenyl-, Benzyl- oder 1 bis 8 C-Atome aufweisender Alkylrest ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mercaptan ein solches aus der Gruppe umfassend 3-Mercaptopropionsäure, 2-Mercaptopropionsäure, Thioessigsäure, Thioäpfelsäure, L-Cystein und Na-2-Mercaptoethansulfonsäure ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffvolumengehalt der in an sich bekannter Weise erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersion 30 bis 70 Vol-% beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkung des Redoxinitiatorsystems bei einem pH-Wert des wäßrigen Dispergiermediums von 6 bis 10 erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des dispergierten Polymerisats der in an sich bekannter Weise erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersion aus wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung des dispergierten Polymerisats zu polymerisierende Monomerenzusammensetzung wenigstens zwei voneinander verschiedene wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere umfaßt und im übrigen
- 70 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol, oder
  - 70 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder
  - 70 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, oder
  - 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Ethylen
- enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das radikalische Redoxinitiatorsystem ausschließlich anorganische Oxidationsmittel umfaßt.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)